

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

THIS PAGE BLANK (USPTO)

PCT/JP00/01547

JP00/01547

日 本 国 特 許 庁

PATENT OFFICE
JAPANESE GOVERNMENT

14.03.00

REC'D 24 MAR 2000

WIPO

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日
Date of Application:

1999年 7月23日

Eku

出 願 番 号
Application Number:

平成11年特許願第208944号

出 願 人
Applicant (s):

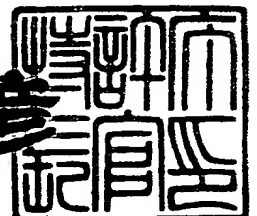
信越化学工業株式会社
三井化学株式会社

PRIORITY
DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

2000年 2月25日

特許庁長官
Commissioner,
Patent Office

近 藤 隆 彦



出証番号 出証特2000-3009703

【書類名】 特許願

【整理番号】 11264

【提出日】 平成11年 7月23日

【あて先】 特許庁長官 伊佐山 建志 殿

【国際特許分類】 C08L 83/00

【発明者】

 【住所又は居所】 群馬県碓氷郡松井田町大字人見 1 番地 1 0 信越化学工業株式会社 シリコン電子材料技術研究所内

 【氏名】 中村 勉

【発明者】

 【住所又は居所】 群馬県碓氷郡松井田町大字人見 1 番地 1 0 信越化学工業株式会社 シリコン電子材料技術研究所内

 【氏名】 平林 佐太央

【発明者】

 【住所又は居所】 群馬県碓氷郡松井田町大字人見 1 番地 1 0 信越化学工業株式会社 シリコン電子材料技術研究所内

 【氏名】 吉田 武男

【発明者】

 【住所又は居所】 千葉県市原市千種海岸 3 番地 三井化学株式会社内

 【氏名】 白田 学

【発明者】

 【住所又は居所】 千葉県市原市千種海岸 3 番地 三井化学株式会社内

 【氏名】 菊地 義治

【発明者】

 【住所又は居所】 千葉県市原市千種海岸 3 番地 三井化学株式会社内

 【氏名】 川崎 雅昭

【特許出願人】

 【識別番号】 000002060

 【氏名又は名称】 信越化学工業株式会社

【特許出願人】

【識別番号】 000005887

【氏名又は名称】 三井化学株式会社

【代理人】

【識別番号】 100079304

【弁理士】

【氏名又は名称】 小島 隆司

【選任した代理人】

【識別番号】 100103595

【弁理士】

【氏名又は名称】 西川 裕子

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 003207

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

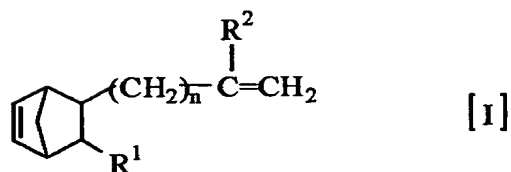
【書類名】 明細書

【発明の名称】 ゴムロール用ゴム組成物及びゴムロール

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 (A) 非共役ポリエンが下記一般式 [I] 又は [II]

【化 1】



(式中、 n は 0 ～ 10 の整数であり、 R^1 は水素原子又は炭素原子数 1 ～ 10 のアルキル基であり、 R^2 は水素原子又は炭素原子数 1 ～ 5 のアルキル基である。)

【化 2】



(式中、 R^3 は水素原子又は炭素原子数 1 ～ 10 のアルキル基である。)

で示される少なくとも 1 種の末端ビニル基含有ノルボルネン化合物よりなるエチレン・ α -オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体ゴム

5 ～ 100 重量部、

(B) 下記平均組成式 (1)



(式中、 R^1 は非置換又は置換一価炭化水素基を示し、 n は 1.95 ～ 2.05 の正数である。)

で示されるオルガノポリシロキサン

95 ～ 0 重量部、

(C) 1 分子中にケイ素原子に結合した水素原子を少なくとも 2 個有するオルガノハイドロジェンポリシロキサン

(A), (B) 成分中の脂肪族不飽和結合 1 個当りケイ素原子に結合した水素原子を 0.2 ～ 5 個与える量、

(D) 白金族金属系触媒

触媒量

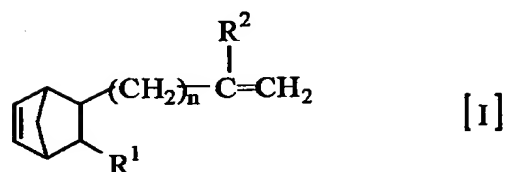
を含有してなることを特徴とするゴムロール用ゴム組成物。

【請求項 2】 更に導電性物質を含有して、そのゴム硬化物層に導電性又は半導電性を与えるようにした請求項 1 記載のゴムロール用ゴム組成物。

【請求項 3】 更に有機過酸化物を含有する請求項 1 又は 2 記載のゴムロール用ゴム組成物。

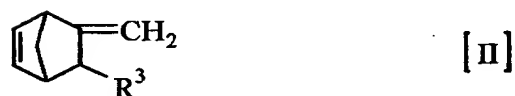
【請求項 4】 (A) 非共役ポリエンが下記一般式 [I] 又は [II]

【化 3】



(式中、n は 0 ～ 10 の整数であり、R¹ は水素原子又は炭素原子数 1 ～ 10 のアルキル基であり、R² は水素原子又は炭素原子数 1 ～ 5 のアルキル基である。)

【化 4】



(式中、R³ は水素原子又は炭素原子数 1 ～ 10 のアルキル基である。)

で示される少なくとも 1 種の末端ビニル基含有ノルボルネン化合物よりなるエチレン・α-オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体ゴム

5 ～ 100 重量部、

(B) 下記平均組成式 (1)



(式中、R¹ は非置換又は置換一価炭化水素基を示し、n は 1.95 ～ 2.05 の正数である。)

で示されるオルガノポリシロキサン

95 ～ 0 重量部、

(C) 1 分子中にケイ素原子に結合した水素原子を少なくとも 2 個有するオルガノハイドロジェンポリシロキサン

(A), (B) 成分中の脂肪族不飽和結合 1 個当りケイ素原子に結合した水素原子を 0.2 ～ 5 個与える量、

(D) 白金族金属系触媒

触媒量

を含有してなるゴム組成物のゴム硬化物層が芯金の周囲に形成されてなることを特徴とするゴムロール。

【請求項 5】 上記ゴム組成物が導電性物質を含有し、そのゴム硬化物層が導電性又は半導電性を有する請求項 4 記載のゴムロール。

【請求項 6】 上記ゴム組成物が更に有機過酸化物を含有する請求項 4 又は 5 記載のゴムロール。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、ポリオレフィン系のゴムロールを製造するためのゴム組成物及びこのゴム組成物から得られるゴムロールに関する。

【0002】

【従来の技術及び発明が解決しようとする課題】

一般にポリオレフィン系合成ゴムは電氣的性質及び機械的性質に優れていることから、電気絶縁材料、ラジエーターホース、ウェザーストリップや工業用ロールなどに広く応用されている。更に近年、このポリオレフィン系合成ゴムの耐熱性を向上させるため、ゴム成分にオルガノポリシロキサンを添加することが行われ、例えば特公昭 55-30741 号、同 55-39248 号、同 55-39261 号、同 57-17011 号、同 58-13093 号公報などに提案されている。しかしながら、オルガノポリシロキサンを添加したポリオレフィン系合成ゴムにおいても、その耐熱性は十分でなく、用途の拡大を図ることは困難であった。

【0003】

本発明は上記事情に鑑みなされたもので、耐熱性に優れ、良好な弾性を有するポリオレフィン系ロールを得ることができるゴム組成物及びこのゴム組成物から得られたゴムロールを提供することを目的とする。

【0004】

【課題を解決するための手段及び発明の実施の形態】

本発明者は上記目的を達成するため鋭意検討を重ねた結果、非共役ポリエンが

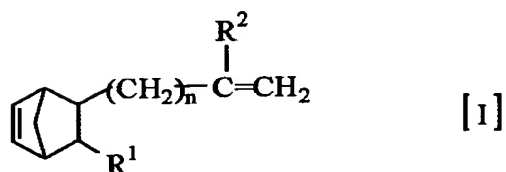
一般式 [I] 又は [II] で示される少なくとも 1 種の末端ビニル基含有ノルボルネン化合物よりなるエチレン・ α -オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体ゴム又はこれとオルガノポリシロキサンとの混合物に対し、1 分子中にケイ素原子に結合した水素原子 (SiH 基) を少なくとも 2 個有するオルガノハイドロジェンポリシロキサンと、白金族金属系触媒とを配合したオレフィン系ゴム組成物を用いることにより、熱風加硫でも容易に硬化し、良好な弾性を有する耐熱性に優れたゴムロールが得られることを知見し、本発明をなすに至った。

【0005】

即ち、本発明は、

(A) 非共役ポリエンが下記一般式 [I] 又は [II]

【化 5】



(式中、 n は 0 ~ 10 の整数であり、 R^1 は水素原子又は炭素原子数 1 ~ 10 のアルキル基であり、 R^2 は水素原子又は炭素原子数 1 ~ 5 のアルキル基である。

)

【化 6】



(式中、 R^3 は水素原子又は炭素原子数 1 ~ 10 のアルキル基である。)

で示される少なくとも 1 種の末端ビニル基含有ノルボルネン化合物よりなるエチレン・ α -オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体ゴム

5 ~ 100 重量部、

(B) 下記平均組成式 (1)



(式中、 R^1 は非置換又は置換一価炭化水素基を示し、 n は 1.95 ~ 2.05 の正数である。)

で示されるオルガノポリシロキサン

95 ~ 0 重量部、

(C) 1分子中にケイ素原子に結合した水素原子を少なくとも2個有するオルガノハイドロジェンポリシロキサン

(A), (B) 成分中の脂肪族不飽和結合1個当りケイ素原子に結合した水素原子を0.2~5個与える量、

(D) 白金族金属系触媒 触媒量

を含有してなるゴムロール用ゴム組成物及びこのゴム組成物のゴム硬化物層が芯金の周囲に形成されてなることを特徴とするゴムロールを提供する。

【0006】

本発明によるゴムロールは、硫黄加硫にみられる高温領域の使用でみられる硬度上昇がなく耐候性にも優れ、押し出し熱風加硫成型が可能な優れたゴム弾性をもつ。また、これらを導電化した場合、この導電ロールはバラツキの少ない安定した電気抵抗を与え、シリコーンに特に顕著にみられるOPC汚染も殆どなく、このため特に現像ロール、転写ロール、帯電ロール等に適した高安定性の半導電ロールを得ることができる。

【0007】

以下、本発明につき更に詳述する。

本発明のゴム組成物の第1必須成分〔(A)成分〕は、非共役ポリエンが、上記一般式〔I〕又は〔II〕で示される少なくとも1種の末端ビニル基含有ノルボルネン化合物よりなるエチレン・ α -オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体ゴムである。ジエン部分は5-ビニル-2-ノルボルネン、5-メチレン-2-ノルボルネンが好ましく、例えばこの共重合体は、バナジウム系と有機アルミニウム系を主成分として含有する触媒の存在下にエチレンとプロピレンと5-ビニル-2-ノルボルネンをランダムに共重合することより得られる。触媒の具体例として、バナジウム触媒は VOCl_3 、 $\text{VO}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ 等が挙げられ、また有機アルミニウム系触媒としてはトリエチルアルミニウムやジエチルアルミニウムエトキシド等が挙げられる。この際の重合温度は30~60℃、より望ましくは30~50℃であり、重合圧力4~12kgf/cm²、特に5~8kgf/cm²であり、非共役ポリエンとエチレンとの供給量のモル比（非共役ポリエン/エチレン）0.01~0.2の条件下でエチレンとプロピレンと5-ビニ

ル-2-ノルボルネンをランダム共重合することにより得られる。なお、共重合は炭化水素媒体中で行うことが好ましい。

【0008】

また、共重合させるジエン成分は、本発明の目的を損なわない範囲で上記一般式 [I] 又は [II] で示される少なくとも1種の末端ビニル基含有ノルボルネン化合物よりなるエチレン・ α -オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体ゴムの他に下記に例示するようなジエンを併用することができる。

【0009】

ジエンとしては、5-メチレン-2-ノルボルネン、5-(2-プロペニル)-2-ノルボルネン、5-(3-ブテニル)-2-ノルボルネン、5-(1-メチル-2-プロペニル)-2-ノルボルネン、5-(4-ペンテニル)-2-ノルボルネン、5-(1-メチル-3-ブテニル)-2-ノルボルネン、5-(5-ヘキセニル)-2-ノルボルネン、5-(1-メチル-4-ペンテニル)-2-ノルボルネン、5-(2,3-ジメチル-3-ブテニル)-2-ノルボルネン、5-(2-エチル-3-ブテニル)-2-ノルボルネン、5-(6-ヘプテニル)-2-ノルボルネン、5-(3-メチル-5-ヘキセニル)-2-ノルボルネン、5-(3,4-ジメチル-4-ペンテニル)-2-ノルボルネン、5-(3-エチル-4-ペンテニル)-2-ノルボルネン、5-(7-オクテニル)-2-ノルボルネン、5-(2-メチル-6-ヘプテニル)-2-ノルボルネン、5-(1,2-ジメチル-5-ヘキセニル)-2-ノルボルネン、5-(5-エチル-5-ヘキセニル)-2-ノルボルネン、5-(1,2,3-トリメチル-4-ペンテニル)-2-ノルボルネン等、1,4-ヘキサジエン、3-メチル-1,4-ヘキサジエン、4-メチル-1,4-ヘキサジエン、5-メチル-1,4-ヘキサジエン、4,5-ジメチル-1,4-ヘキサジエン、7-メチル-1,6-オクタジエン等の鎖状非共役ジエン、メチルテトラヒドロインデン、5-エチリデン-2-ノルボルネン、5-メチレン-2-ノルボルネン、5-イソプロピリデン-2-ノルボルネン、5-ビニリデン-2-ノルボルネン、6-クロロメチル-5-イソプロペニル-2-ノルボルネン、ジシクロペンタジエン等の環状非共役ジエン、2,3-ジイソプロピリデン-5-ノルボルネン、2-エチ

リデン-3-イソプロピリデン-5-ノルボルネン、2-プロペニル-2, 2-ノルボルナジエン等のトリエンなどが挙げられる。これらの中では5-メチレン-2-ノルボルネン、5-(2-プロペニル)-2-ノルボルネン、5-(3-ブテニル)-2-ノルボルネン、5-(4-ペンテニル)-2-ノルボルネン、5-(5-ヘキセニル)-2-ノルボルネン、5-(6-ヘプテニル)-2-ノルボルネン、5-(7-オクテニル)-2-ノルボルネンが好ましい。

【0010】

(A) 成分は、(a) エチレン単位と (b) プロピレン単位 [(a) / (b) のモル比] を 40 / 60 ~ 95 / 5、好ましくは 50 / 50 ~ 90 / 10、より好ましくは 55 / 45 ~ 85 / 15、特に好ましくは 60 / 40 ~ 80 / 20 の割合で含有していることが好ましい。

【0011】

このモル比が上記範囲内にあると、特に耐熱老化性、強度特性及びゴム弾性に優れると共に、耐寒性及び加工性に優れたゴムロールが得られる。

【0012】

また、(A) 成分のヨウ素価は 0.5 ~ 50 (g / 100 g)、好ましくは 0.8 ~ 40 (g / 100 g)、更に好ましくは 1 ~ 30 (g / 100 g)、特に好ましくは 1.5 ~ 25 (g / 100 g) である。

【0013】

このヨウ素価が上記範囲内にあると、架橋効率の高いものとなり、耐圧縮永久歪み性に優れると共に、耐環境劣化性 (= 耐熱老化性) に優れたゴムロールが得られる。ヨウ素価が 50 を超えると、コスト的に不利になる。

【0014】

次に、(B) 成分のオルガノポリシロキサンは、下記平均組成式 (1) で示されるものである。



【0015】

上記式 (1) における R^1 は非置換又は置換の一価炭化水素基を表し、通常炭素数 1 ~ 10、特に 1 ~ 8 のもので、具体的には、メチル基、エチル基、プロピ

ル基、ブチル基、ヘキシル基、オクチル基等のアルキル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基等のシクロアルキル基、ビニル基、アリル基、プロペニル基等のアルケニル基、シクロアルケニル基、フェニル基、トリル基等のアリアル基、ベンジル基、フェニルエチル基等のアラルキル基、或いはこれらの基の水素原子の一部又は全部が塩素原子、フッ素原子、シアノ基などの有機基で置換されたハロゲン化炭化水素基、シアノ化炭化水素基等が例示されるが、特に一般的には該オルガノポリシロキサンの主鎖がジメチルシロキサン単位からなるもの或いはこのジメチルポリシロキサンの主鎖の一部にフェニル基、ビニル基、3, 3, 3-トリフルオロプロピル基等を有するジフェニルシロキサン単位、メチルビニルシロキサン単位、メチルー3, 3, 3-トリフルオロプロピルシロキサン単位等を導入したものなどが好適である。この場合、(B)成分のオルガノポリシロキサンは、1分子中に2個以上のアルケニル基、シクロアルケニル基等の脂肪族不飽和基を有するものが好ましく、 R^1 中0.01~20モル%、特に0.02~10モル%がかかる脂肪族不飽和基、特にビニル基であることが好ましい。この脂肪族不飽和基は、分子鎖末端でも、分子鎖の途中でも、その両方にあってもよいが、少なくとも分子鎖末端にあることが好ましい。なお、 n は1.95~2.05の正数である。

【0016】

本発明に用いるオルガノポリシロキサンは、分子鎖末端がトリメチルシリル基、ジメチルフェニルシリル基、ジメチルヒドロキシシリル基、ジメチルビニルシリル基、トリビニルシリル基等で封鎖されたものを挙げることができる。本発明に用いるオルガノポリシロキサンとして、特に好ましいものは、メチルビニルポリシロキサン、メチルフェニルビニルポリシロキサン、メチルトリフルオロプロピルビニルポリシロキサン等を挙げることができる。このようなオルガノポリシロキサンは、例えば、オルガノハロゲノシランの1種又は2種以上を(共)加水分解縮合することにより、或いは環状ポリシロキサン(シロキサンの3量体或いは4量体など)をアルカリ性又は酸性の触媒を用いて開環重合することによって得ることができる。これらは基本的に直鎖状のジオルガノポリシロキサンであるが、分子構造の異なる2種又は3種以上の混合物であってもよい。なお、上記オ

ルガノポリシロキサンは、25℃で100センチストークス(cSt)以上が好ましく、特に好ましくは100,000~100,000,000cStである。オルガノポリシロキサンの重合度は100以上が好ましく、特に好ましくは3,000~20,000である。

【0017】

本発明においては、ゴム成分として、上記(A)成分の非共役ポリエンが一般式[I]又は[II]で示される少なくとも1種の末端ビニル基含有ノルボルネン化合物よりなるエチレン・α-オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体ゴムと(B)成分のオルガノポリシロキサンとは、重量比で100:0~5:95の割合、より好ましくは100:0~60:40、更に好ましくは100:0~70:30の割合で混合したものを使用する。

【0018】

(C)成分の一分子中に2個以上のSiH基を有するオルガノハイドロジェンポリシロキサンとしては、直鎖状、環状、分枝状のいずれであってもよく、付加反応硬化型シリコンゴム組成物の架橋剤として公知なオルガノハイドロジェンポリシロキサンを使用することができるが、通常、下記平均組成式(2)



で示されるものを用いることができる。

【0019】

式中、 R^2 は、メチル基、エチル基、プロピル基等のアルキル基、シクロヘキシル基等のシクロアルキル基、ビニル基、アリル基、ブテニル基、ヘキセニル基等のアルケニル基、フェニル基、トリル基等のアリール基、ベンジル基、2-フェニルエチル基、2-フェニルプロピル基等のアラルキル基、及びこれらの基の水素原子の少なくとも一部をハロゲン原子等で置換した基、例えば3,3,3-トリフルオロプロピル基等の、同一又は異種の好ましくは炭素数1~12、特に1~8のアルキル基、アルケニル基、アリール基、アラルキル基や、これらのハロゲン置換体などの非置換又は置換の一価炭化水素基であり、 a, b は $1 \leq a \leq 2, 2, 0, 0.002 \leq b \leq 1, 1, 0.002 \leq a + b \leq 3$ を満たす正数である。

【0020】

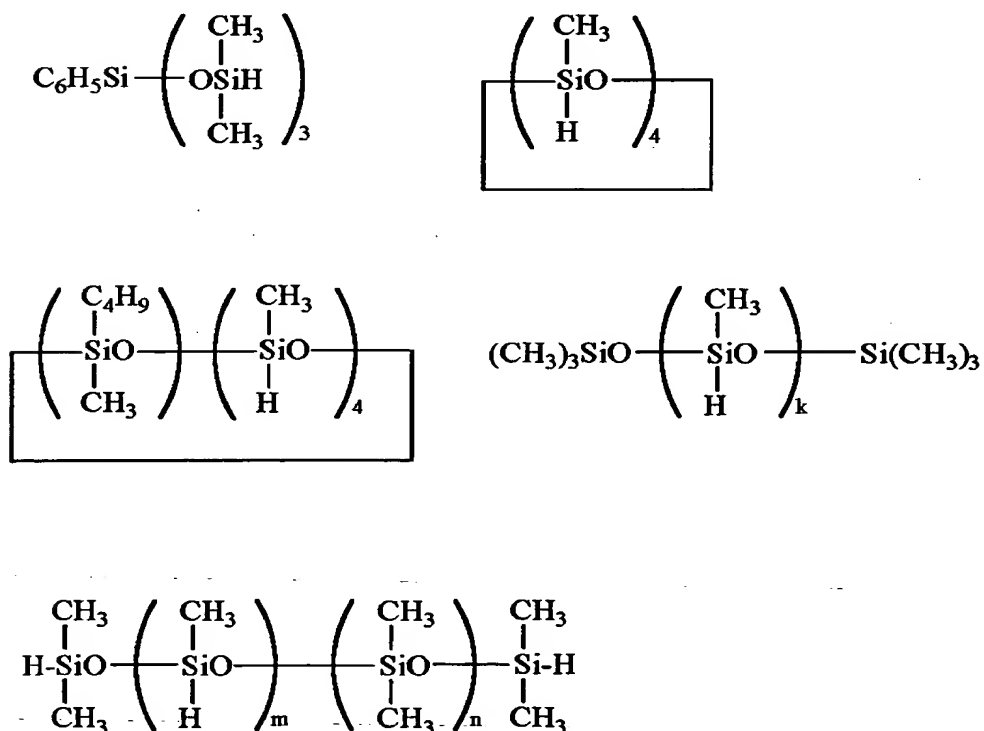
上記 SiH 基は一分子中に 2 個以上、好ましくは 3 個以上有するが、これは分子鎖末端にあっても、分子鎖の途中にあってもよい。また、このオルガノハイドロジェンポリシロキサンとしては、25℃における粘度が 0.5～10,000 cSt、特に 1～300 cSt であることが好ましい。

【0021】

このようなオルガノハイドロジェンポリシロキサンとしては、具体的に下記構造の化合物を例示することができる。

【0022】

【化 7】



(k は 2～10 の整数、m, n はそれぞれ 0～10 の整数である。)

【0023】

上記オルガノハイドロジェンポリシロキサンの配合量は、(A)成分と(B)成分との合計 100 重量部に対し 0.1～40 重量部配合される。また、(A)成分と(B)成分の脂肪族不飽和結合(アルケニル基及びジエン基など)1個に対し、ケイ素原子に結合した水素原子(≡SiH基)の割合が 0.5～1.0 の範囲が適当であり、好ましくは 0.7～5 となるような範囲が適当である。0.5

より少ないと架橋が十分でなく、十分な機械的強度が得られないことがあり、また、10より多いと硬化後の物理特性が低下し、特に耐熱性と圧縮永久歪みが著しく劣化することがある。

【0024】

白金族金属系触媒は、(A)成分、(B)成分の脂肪族不飽和結合(アルケニル基及びジエン基など)とオルガノハイドロジェンポリシロキサン(ケイ素原子結合水素原子を付加反応させるための触媒である。白金族金属系触媒としては白金族の金属単体とその化合物があり、これには従来付加反応硬化型シリコーンゴム組成物の触媒として公知のものが使用できる。例えば、シリカ、アルミナ又はシリカゲルのような担体上に吸着させた微粒子状白金金属、塩化第二白金、塩化白金酸、塩化白金酸6水塩のアルコール溶液、パラジウム触媒、ロジウム触媒などが挙げられるが、白金又は白金化合物が好ましい。触媒の添加量は、付加反応を促進できればよく、通常、白金系金属量に換算して1ppm~1重量%の範囲で使用されるが、好ましくは10~100ppmの範囲が適当である。1ppm以上である理由は、これ未満であると付加反応が十分促進されず、硬化、発泡が不十分であり、一方1重量%未満である理由は、これより多く加えても、反応性に対する影響も少なく、また不経済であるからである。

【0025】

また、上記の触媒のほかに硬化速度を調整する目的で、付加架橋制御剤を使用してもよい。具体的にはエチニルシクロヘキサノールやテトラシクロメチルビニルポリシロキサン等が挙げられる。

【0026】

上記のゴム組成物には、必要に応じて導電性材料を添加し、導電ロールを得ることができる。導電性材料としては、上記ゴムロールのゴム材料自身が体積抵抗率が $1 \times 10^{10} \Omega \cdot m$ 以下となるものであれば、その種類、配合量は制限されないが、導電性カーボンブラック、導電性炭素繊維、導電性亜鉛華、導電性酸化チタン等の1種又は2種以上を併用することが好ましい。

【0027】

ここで、導電性カーボンブラックとしては通常導電性ゴム組成物に常用されて

いるものが使用し得、例えばアセチレンブラック、コンダクティブファーンブラック（CF）、スーパーコンダクティブファーンブラック（SCF）、エクストラコンダクティブファーンブラック（XCF）、コンダクティブチャンネルブラック（CC）、1, 500℃程度の高温で熱処理されたファーンブラックやチャンネルブラック等を挙げることができる。具体的には、アセチレンブラックとしては電化アセチレンブラック（電気化学社製）、シャウニガンアセチレンブラック（シャウニガンケミカル社製）等が、コンダクティブファーンブラックとしてはコンチネックスCF（コンチネンタルカーボン社製）、バルカンC（キャボット社製）等が、スーパーコンダクティブファーンブラックとしてはコンチネックスSCF（コンチネンタルカーボン社製）、バルカンSC（キャボット社製）等が、エクストラコンダクティブファーンブラックとしては旭HS-500（旭カーボン社製）、バルカンXC-72（キャボット社製）等が、コンダクティブチャンネルブラックとしてはコウラックスL（デグッサ社製）等が例示され、また、ファーンブラックの一種であるケッチェンブラックEC及びケッチェンブラックEC-600JD（ケッチェンブラックインターナショナル社製）を用いることもできる。なお、これらのうちでは、アセチレンブラックが不純物含有率が少ない上、発達した2次ストラクチャー構造を有することから導電性に優れており、本発明において特に好適に用いられる。なおまた、その卓越した比表面積から低充填量でも優れた導電性を示すケッチェンブラックECやケッチェンブラックEC-600JD等も好ましく使用できる。

【0028】

上記導電性カーボンブラックの添加量は、上述したゴム成分〔（A）、（B）成分の合計〕100重量部に対して1～50重量部、特に5～30重量部とすることが好ましい。添加量が1重量部未満では所望の導電性を得ることができない場合があり、50重量部を超えるとゴム物性が低下してしまうおそれがある。

【0029】

また、導電性亜鉛華としては、具体的には、本荘ケミカル（株）製の導電性亜鉛華が好適に使用され、ゴム成分100重量部に対し、50～400重量部、より好ましくは特に80～250重量部、更に好ましくは100～250重量部添

加することにより $10^3 \sim 10^{10} \Omega \cdot \text{cm}$ の電気抵抗を得ることができる。添加量が少なすぎると導電性を得ることができないことがあり、一方多すぎると力学特性を悪化させる場合がある。

【0030】

更に、白色導電性酸化チタンとしては、例えば ET-500W（石原産業（株）製）を挙げることができる。この場合、基本組成は $\text{TiO}_2 \cdot \text{SnO}_2$ に Sb をドーピングしたものとすることが好ましい。なお、添加量は上述した導電性亜鉛華の添加量と同様とすることが出来る。また、この他に金属系導電性物質も適宜使用することができる。

【0031】

本発明においては、上記ゴム成分の硬化を補助する目的で有機過酸化物を添加することができる。有機過酸化物としては、通常ゴム組成物の加硫に使用されるラジカル反応を利用して加硫、硬化させるものであれば、その硬化機構に制限はなく、従来公知の種々の有機過酸化物を用いることができる。例えば、ジ-*t*-ブチルパーオキサイド、2,5-ジメチル-2,5-ジ(*t*-ブチルパーオキシ)ヘキサン等のアルキル過酸化物、ジクミルパーオキサイド等のアラルキル過酸化物等の有機過酸化物が挙げられる。なお、硬化剤の使用量は硬化有効量であり、上記ゴム成分 100 重量部に対して 0.1 ~ 10 重量部とすることが好ましい。

【0032】

また、ゴムロールをスポンジロールとする場合は、発泡剤を (A)、(B) 成分の合計 100 重量部に対して 0.5 ~ 30 重量部、特に 2 ~ 20 重量部添加する。発泡剤としては公知の発泡剤が使用でき、アゾビスイソブチロニトリル、アゾジカルボンアミド、ベンゼンスルホンヒドラジド、トルエンスルホンヒドラジド等が例示され、また、公知の発泡助剤を配合することもできる。

【0033】

上記ゴム組成物には、必要に応じてシリカヒドロゲル（含水ケイ酸）、シリカエアロゲル（無水ケイ酸-煙霧質シリカ）などの補強性シリカ充填剤、タルク、クレイ、炭酸カルシウム、アルミニウムシリケート、石英粉末、珪藻土、二酸化

チタン等の充填剤、各種有機ゴム粉碎品や球状ゴムパウダー、低分子シロキサンエステル、シラノール例えばジフェニルシランジオール等の分散剤、軟化剤、酸化鉄、酸化セリウム、オクチル酸鉄等の耐熱性向上剤、接着性や成形加工性を向上させるための各種カーボンファンクショナルシラン、難燃性を付与させるハロゲン化合物、紫外線吸収剤、着色剤などを添加混合してもよい。なお、上記充填剤の使用量は、(A)、(B)成分の合計100重量部に対して500重量部以下、好ましくは1~250重量部、更に好ましくは5~100重量部とすることがよい。

【0034】

更に、本発明のゴムロールは、上述した成分の所定量を2本ロール、ニーダー、バンバリーミキサーなどで混練りすることによって得ることができるが、この際、炭化水素系の合成油、鉱物油系軟化剤、例えば流動パラフィン、ルーカントHC40（三井化学（株）製）、PW-380（出光興産製）等を所要量添加すると、組成物の粘度が下がって加工性を向上させることができる。

【0035】

なお、本発明においては、芯金に上記ゴム組成物の硬化物層を形成するものであるが、この場合、芯金の材質、寸法等はロールの種類に応じて適宜選定し得る。また、ゴム組成物の成形、硬化法も適宜選定し得、例えば加圧成形、移送成形、押出成形、射出成形、カレンダー成形等の方法によって成形できる。

【0036】

この場合、一般的に硬化条件としては、圧縮成型で温度100~300℃で0.5~30分の条件で硬化させることが望ましく、また熱風加硫においては温度100~300℃、特に150~250℃で1~60分、特に5~30分の条件によりポリオレフィン系ゴムロールを短時間で能率よく加硫できる。

【0037】

【発明の効果】

本発明によれば、耐熱性に優れ、圧縮成型、熱風加硫で良好な弾性を有するポリオレフィン系ゴムロールを短時間で効率よく与えることができる。

【0038】

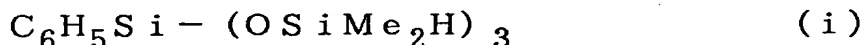
【実施例】

以下、実施例及び比較例を示し、本発明を具体的に説明するが、本発明は下記の実施例に制限されるものではない。なお、以下の例において部はいずれも重量部である。また、下記式においてMeはメチル基を示す。

【0039】

[実施例 1, 2]

(A) 成分としてポリオレフィン系合成ポリマー (ML₁₊₄ (100℃) 44、エチレン含有量 57 モル%、ヨウ素価 10) (三井化学 (株) 製) と (B) 成分として JIS-A 硬度 50 の硬化物を与えるシリコンゴムコンパウンド KE-551-U (シリコン分約 75 重量%、信越化学工業 (株) 製) を表 1 に示す割合で 2 本ロールを用いて配合し、ゴムコンパウンドを作成した。次に、得られた上記ゴムコンパウンド 100 重量部に下記式 (i)



で示されるオルガノハイドロジェンポリシロキサン 1.5 部、制御剤としてエチニルシクロヘキサノール 0.06 部、塩化白金酸の 5% イソプロピルアルコール溶液 0.05 部を 2 本ロールにて添加、混合し、直径 6 mm のステンレス芯金の上に肉厚 4 mm になるように芯金同時押し出しを行い、150℃の熱風乾燥機に入れて 20 分間熱風加硫 (HAV: hot air vulcanization) させ、その後表面研磨により直径 12 mm のロールを得た。また、熱硬化前の硬化剤入りゴムコンパウンドを予め 2 本ロールにて 2 mm のシート状に成形した後、同様に熱風乾燥機において 150℃/20 分間熱風加硫させて、厚さ 2 mm の物性測定用シートを作成した。

【0040】

[実施例 3]

実施例 1 と同様の割合で混合した EPDM-シリコン混合ゴムコンパウンド 100 部、アセチレンブラック (電気化学 (株) 製) 25 部を 2 本ロールを用いて混練し、ゴムコンパウンドを得た。得られた上記ゴムコンパウンドに実施例 1 と同様に架橋剤を添加、混合し、導電ロール及びシート状成形物を得た。

【0041】

〔実施例 4〕

実施例 3 で用いた E P D M - シリコーン混合ゴムコンパウンドに架橋補助剤としてジクミルパーオキサイド 3 部を併用した以外は実施例 1 と同様に架橋剤を添加、混合し、導電ロール及びシート状成形物を得た。

【 0 0 4 2 】

〔実施例 5〕

実施例 1 と同様の割合で混合した E P D M - シリコーン混合ゴムコンパウンド 1 0 0 部にオルガノハイドロジェンポリシロキサン 1 . 5 部、制御剤としてエチニルシクロヘキサノール 0 . 4 部、塩化白金酸の 5 % 溶液 0 . 6 部、アゾビスイソブチロニトリル (A I B N) 6 . 0 部を 2 本ロールにて添加、混合し、直径 6 m m のゴム接着のためプライマー処理したステンレス芯金の上に肉厚 2 m m になるように芯金同時押し出しを行い、 1 5 0 ℃ の熱風乾燥機に入れて 4 0 分間熱風加硫で発泡させ、スポンジを作成した。その後表面研磨により直径 1 2 m m のロールを得た。

【 0 0 4 3 】

〔比較例 1〕

実施例 1 で用いたポリオレフィン系合成ポリマーの代わりに E P T X - 4 0 1 0 (三井化学工業 (株) 製、ジエン成分としてエチリデンノルボルネンを使用) を使用した以外は実施例 1 と同様にゴムコンパウンドを配合し、導電ロール及びシート状成形物を得た。

【 0 0 4 4 】

〔比較例 2〕

実施例 3 で用いたポリオレフィン系ゴムの代わりに E P T X - 4 0 1 0 を使用して実施例 3 と同様の配合を行い、同様に導電ロール及びシート状成形物を得た。

【 0 0 4 5 】

〔比較例 3〕

実施例 4 で用いたポリオレフィン系ゴムの代わりに E P T X - 4 0 1 0 を使用して実施例 4 と同様の配合を行い、同様に導電ロール及びシート状成形物を得た。

【0046】

〔比較例4〕

ベースゴムコンパウンドにシリコンゴムコンパウンドKE-551-Uのみを使用した以外は実施例1と同様の配合を行い、同様に導電ロール及びシート状成形物を得た。

【0047】

それぞれの配合、成形方法で得られたシートは力学的特性をJIS K6249に準じて測定した。シートの硬さはデュロメーターAで測定したが、実施例5についてのみスポンジ状態のためロール状態でアスカ-Cにて測定した。

【0048】

また、表面の架橋状態の目安として硬化後のゴム弾性体の表面を鋭利な突起物で引っかき、ゴムに引っかき跡が残るかどうかを調べた。更に、OPCへの汚染は、得られたロールをレーザープリンターのOPCドラムにロール両端に1kg（スポンジロールについては200g）の荷重を24時間与えた後、再びレーザープリンターに組み戻し、汚染による白すじがファーストプリントより何枚まで残るかを評価した。結果を表1に示す。

【0049】

【表 1】

組成(部)	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5	比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4
EPT R-046	90	60	90	90	90				
KE-551-U	10	40	10	10	10	10	10	10	100
EPTX-4010						90	90	90	
デソカフラック			25	25			25	25	
オカノライトロシエン ホリシロキサン	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
塩化白金酸 5% 溶 液	0.05	0.05	0.05	0.05	0.6	0.05	0.05	0.05	0.05
エチルシクロヘキサン ジカルボキシレート	0.06	0.06	0.06	0.06	0.04	0.06	0.06	0.06	0.06
シクミルハートキサイト				3				3	
発泡剤(AIBN)					6.0				
シートの特 性									
硬さ(デュロメーター A)	67	62	65	66	スポンジ 25 (7×5×C)	硬化 せず	硬化 せず	やや 硬化*	50
引張り強さ(Mpa)	13.3	11.2	7.3	12.2					5.6
伸び(%)	180	200	230	150					290
ロールの特 性									
表面硬化性	○	○	○	◎	-	-	-	×	◎
OPC 汚染(枚)	0	0	0	0	0	-	-	-	10

* 物性を取得できる架橋ではなかった。

【0050】

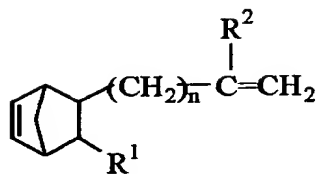
表 1 の結果より、新規ジエンを使用した EPDM ゴム組成物は、従来のものに比べ、熱風加硫により架橋反応が速やかに進んで良好な特性のロールが得られることがわかった。

【書類名】 要約書

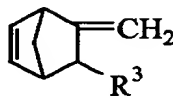
【要約】

【解決手段】 (A) 非共役ポリエンが下記一般式 [I] 又は [II]

【化 1】



[I]



[II]

(nは0～10、R¹は水素又は炭素数1～10のアルキル基、R²は水素又は炭素数1～5のアルキル基、R³は水素又は炭素数1～10のアルキル基。)

で示される少なくとも1種の末端ビニル基含有ノルボルネン化合物よりなるエチレン・α-オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体ゴム

(B) オルガノポリシロキサン

(C) オルガノハイドロジェンポリシロキサン

(D) 白金族金属系触媒

を含有してなるゴムロール用ゴム組成物。

【効果】 本発明によれば、耐熱性に優れ、圧縮成型、熱風加硫で良好な弾性を有するポリオレフィン系ゴムロールを短時間で効率よく与えることができる。

【選択図】 なし

【書類名】 手続補正書
【整理番号】 11264
【提出日】 平成11年 7月27日
【あて先】 特許庁長官 伊佐山 建志 殿
【事件の表示】

【出願番号】 平成11年特許願第208944号

【補正をする者】

【識別番号】 000002060

【氏名又は名称】 信越化学工業株式会社

【補正をする者】

【識別番号】 000005887

【氏名又は名称】 三井化学株式会社

【代理人】

【識別番号】 100079304

【弁理士】

【氏名又は名称】 小島 隆司

【手続補正 1】

【補正対象書類名】 特許願

【補正対象項目名】 発明者

【補正方法】 変更

【補正の内容】

【発明者】

【住所又は居所】 群馬県碓氷郡松井田町大字人見1番地10 信越化学工業株式会社 シリコン電子材料技術研究所内

【氏名】 中村 勉

【発明者】

【住所又は居所】 群馬県碓氷郡松井田町大字人見1番地10 信越化学工業株式会社 シリコン電子材料技術研究所内

【氏名】 平林 佐太央

【発明者】

【住所又は居所】 群馬県碓氷郡松井田町大字人見 1 番地 1 0 信越化学工業株式会社 シリコン電子材料技術研究所内

【氏名】 吉田 武男

【発明者】

【住所又は居所】 千葉県市原市千種海岸 3 番地 三井化学株式会社内

【氏名】 白田 孝

【発明者】

【住所又は居所】 千葉県市原市千種海岸 3 番地 三井化学株式会社内

【氏名】 菊地 義治

【発明者】

【住所又は居所】 千葉県市原市千種海岸 3 番地 三井化学株式会社内

【氏名】 川崎 雅昭

【その他】 平成 1 1 年 7 月 2 3 日付出願の本願特許願において、[発明者]として「中村 勉」、「平林 佐太央」、「吉田 武男」、「白田 学」、「菊地 義治」、「川崎 雅昭」の 6 名を表記しましたが、このうち「白田 学」の表記は誤りで正しくは「白田 孝」と表記すべきものでありました。この誤りは、本願出願人より代理人宛の発明者リストにおいて本願の発明者が正しく表記されていたにも拘わらず、代理人が出願書類を作成する際に、6 名のうちの「白田 孝」を「白田 学」とタイプミスしたこと起因するものであり、単なる事務上の誤りであって、決して意図してなされたものではありません。従って、本願特許出願の発明者は、本手続補正書にて訂正した通りに相違なく、上記誤記訂正をお認め戴きたくお願い申し上げます。

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [0 0 0 0 0 2 0 6 0]

1. 変更年月日 1 9 9 0 年 8 月 2 2 日

[変更理由] 新規登録

住 所 東京都千代田区大手町二丁目 6 番 1 号

氏 名 信越化学工業株式会社

特平 11-208944

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[000005887]

1. 変更年月日 1997年10月 1日

[変更理由] 名称変更

住 所 東京都千代田区霞が関三丁目2番5号

氏 名 三井化学株式会社